

УДК 535.37

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ BaY_2F_8 , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Er^{3+} И Tm^{3+}

В. Н. Махов¹, Т. В. Уварова², М. Кирм³, С. Вильхауэр³

В диапазоне 330–790 К исследовано температурное тушение межконфигурационной 5d-4f люминесценции ионов Er^{3+} и Tm^{3+} в кристалле BaY_2F_8 . Температуры тушения составляют $T_{0.5} \sim 575$ и ~ 550 К для Er^{3+} и Tm^{3+} , соответственно. Показано, что тушение 5d-4f люминесценции ионов Tm^{3+} обусловлено термостимулированной ионизацией 5d электронов в зону проводимости.

Ключевые слова: 5d-4f люминесценция; температурное тушение; Er^{3+} ; Tm^{3+} ; BaY_2F_8 .

Одной из самых важных характеристик любого люминесцентного материала является его температурная стабильность, которая ограничивает возможности применения этого материала при повышенных температурах. В работах [1, 2] была исследована межконфигурационная 5d-4f люминесценция ионов Er^{3+} и Tm^{3+} в хорошо известной фторидной матрице BaY_2F_8 . Однако измерения были выполнены в температурном диапазоне 10–300 К, в котором практически не наблюдалось температурного тушения люминесценции. В данной работе исследована температурная зависимость интенсивности 5d-4f люминесценции ионов Er^{3+} и Tm^{3+} в этой матрице в области высоких температур (330–790 К) и анализируется механизм температурного тушения этой люминесценции. Ионы Er^{3+} и Tm^{3+} испускают 5d-4f люминесценцию в вакуумной УФ (ВУФ) области спектра, и для экспериментального исследования такой люминесценции применялась техника ВУФ спектроскопии с временным разрешением, используя для возбуждения люминесценции синхротронное излучение [3].

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: makhov@sci.lebedev.ru.

² ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

³ Институт физики, Тартуский университет, Тарту, Эстония.

Эксперимент. Экспериментальные исследования проводились на установке SUPERLUMI [4] в Лаборатории HASYLAB/DESY (Гамбург, Германия), используя для возбуждения люминесценции ВУФ синхротронное излучение от накопительного кольца DORIS. Спектры люминесценции в УФ/ВУФ области спектра регистрировались с помощью монохроматора типа Rouey (спектральное разрешение $\Delta\lambda \sim 2$ нм) и солнечно-слепого ФЭУ типа Hamamatsu R6836. Монокристаллы BaY_2F_8 , активированные ионами Er^{3+} или Tm^{3+} , были выращены методом вертикально направленной кристаллизации (методом Бриджмена) [5].

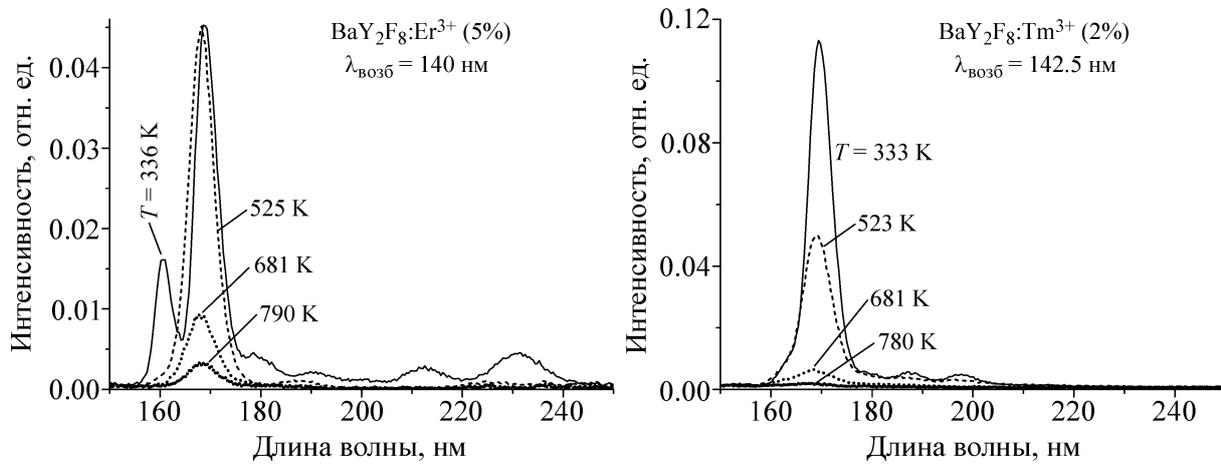


Рис. 1: Спектры люминесценции $\text{BaY}_2\text{F}_8:5.0 \text{ at}\% \text{Er}^{3+}$, измеренные в температурном диапазоне 330–790 K при возбуждении в полосе $4f-5d$ поглощения, $\lambda = 140$ нм.

Рис. 2: Спектры люминесценции $\text{BaY}_2\text{F}_8:2.0 \text{ at}\% \text{Tm}^{3+}$, измеренные в температурном диапазоне 330–780 K при возбуждении в полосе $4f-5d$ поглощения, $\lambda = 142.5$ нм.

Результаты и обсуждение. Наиболее коротковолновая полоса в спектре люминесценции $\text{BaY}_2\text{F}_8:5.0 \text{ at}\% \text{Er}^{3+}$ при $\lambda = 160.5$ нм (рис. 1), наблюдающаяся только при достаточно низкой температуре и имеющая время распада при комнатной температуре $\tau \sim 25$ нс [2], обусловлена разрешенными по спину $4f^{10}5d-4f^{11}$ переходами с так называемого “низкоспинового” $5d$ уровня на основной мультиплетный терм $^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} [6]. Интенсивная полоса при 168.5 нм, имеющая время распада $\tau \sim 7$ мкс [2], обусловлена запрещенными по спину $4f^{10}5d-4f^{11}$ переходами с нижележащего “высокоспинового” $5d$ уровня на основной мультиплетный терм $^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} . Более слабые полосы в районе 175–240 нм соответствуют обоим типам излучательных переходов на возбужденные $4f$ уровни иона Er^{3+} . Повышение температуры приводит к увеличению скорости

безызлучательной релаксации с вышележащего “низкоспинового” $5d$ уровня на нижележащий “высокоспиновый” $5d$ уровень и, соответственно, к исчезновению в спектре полос разрешенной по спину люминесценции. Характеристическая температура тушения ($T_{0.5}$) $5d-4f$ люминесценции ионов Er^{3+} в $\text{BaY}_2\text{F}_8:5.0 \text{ at}\% \text{Er}^{3+}$, определяемая как температура, при которой интенсивность люминесценции уменьшается до 50% от ее максимальной величины, составляет $\approx 575 \text{ K}$.

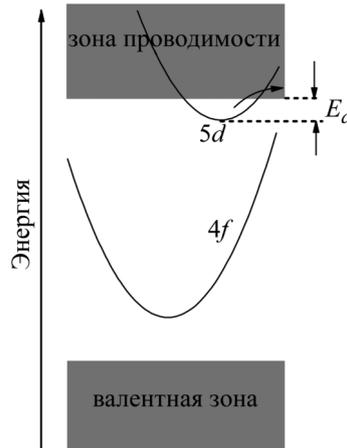


Рис. 3: Схема энергетических уровней, описывающая механизм температурного тушения $5d-4f$ люминесценции иона РЗЭ в результате термостимулированной ионизации $5d$ электронов в зону проводимости кристалла-матрицы.

Наиболее интенсивная полоса в спектре люминесценции $\text{BaY}_2\text{F}_8:2.0 \text{ at}\% \text{Tm}^{3+}$ при 169.5 nm (рис. 2), имеющая время распада $\tau \sim 5 \text{ мкс}$ [2], обусловлена запрещенными по спину $4f^{11}5d-4f^{12}$ переходами в ионе Tm^{3+} с “высокоспинового” $5d$ уровня на основной мультиплетный терм $^3\text{H}_6$ [6]. Быстрая разрешенная по спину $5d-4f$ люминесценция ионов Tm^{3+} проявляется в спектре (при комнатной температуре) в виде “плеча” у коротковолнового края основной полосы. В ионе Tm^{3+} энергетическое расстояние между “высокоспиновым” и “низкоспиновым” $5d$ уровнями меньше, чем в Er^{3+} (на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$), что приводит к более низкой интенсивности разрешенной по спину $5d-4f$ люминесценции. Характеристическая температура тушения $5d-4f$ люминесценции Tm^{3+} в $\text{BaY}_2\text{F}_8:2.0 \text{ at}\% \text{Tm}^{3+}$ $T_{0.5} \approx 550 \text{ K}$.

Для $5d-4f$ люминесценции ионов РЗЭ могут быть рассмотрены следующие механизмы температурного тушения: 1) увеличение с температурой вероятности многофононной безызлучательной релаксации на нижележащие $4f$ уровни; 2) увеличение с температурой концентрационного тушения; 3) термостимулированные безызлучательные

переходы через активационный барьер с $5d$ на $4f$ уровни; 4) термостимулированная ионизация $5d$ электронов в зону проводимости кристалла-матрицы (рис. 3).

Для иона Tm^{3+} наиболее высоколежащий $4f$ уровень (3P_2) расположен при $\sim 38200 \text{ см}^{-1}$ (уровень 1S_0 здесь не рассматривается, поскольку он имеет очень высокую энергию $\sim 75000 \text{ см}^{-1}$). Энергия нижайшего $5d$ уровня Tm^{3+} в $BaY_2F_8:Tm^{3+}$, оцененная как энергия фотонов в точке пересечения спектров $4f-5d$ возбуждения и $5d-4f$ люминесценции Tm^{3+} , составляет $\sim 59880 \text{ см}^{-1}$, т.е. энергетический зазор между нижним $5d$ уровнем и уровнем 3P_2 очень велик $\sim 21680 \text{ см}^{-1}$, что делает невозможным температурное тушение $5d-4f$ люминесценции Tm^{3+} в результате безызлучательных переходов на $4f$ уровни (по механизмам 1 или 3). Это проявляется в частности в отсутствие $4f-4f$ люминесценции ионов Tm^{3+} при возбуждении Tm^{3+} на $4f-5d$ переходах [7, 8]. Следует отметить также, что благодаря этой специфической системе энергетических уровней иона Tm^{3+} , $5d-4f$ люминесценция Tm^{3+} практически не претерпевает концентрационного тушения [9]. Таким образом, в случае иона Tm^{3+} только термостимулированная ионизация $5d$ электронов в зону проводимости (механизм 4) может быть причиной температурного тушения $5d-4f$ люминесценции.

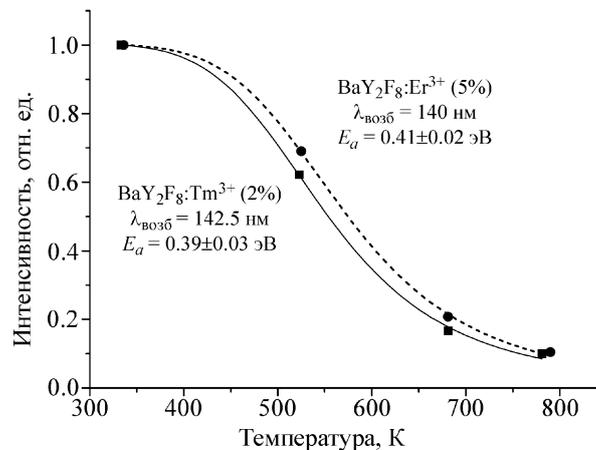


Рис. 4: Температурные зависимости интенсивностей $5d-4f$ люминесценции ионов Er^{3+} и Tm^{3+} в матрице BaY_2F_8 . Точки – экспериментальные данные; линии – кривые, полученные при фитировании полученных данных формулой (1).

Исходя из структуры энергетических уровней иона Er^{3+} , можно предположить, что для этого иона механизм 3 может быть основным механизмом температурного тушения $5d-4f$ люминесценции. Однако повышение температуры не сопровождается появлением достаточно интенсивной $4f-4f$ люминесценции с нижележащего $4f$ уровня $^2F(2)_{7/2}$.

Следует также отметить, что в ионе Er^{3+} возбужденный $4f$ мультиплет ${}^2\text{F}(2)_{5/2}$ лежит по энергии близко к нижайшему “низкоспиновому” $5d$ уровню (выше на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$), и релаксация через это $4f$ состояние может дать дополнительный канал тушения $5d$ - $4f$ люминесценции в Er^{3+} . Кроме того, при такой достаточно высокой концентрации Er^{3+} 5.0 at%, существенным становится также концентрационное тушение (механизм 2), которое обычно увеличивается с ростом температуры из-за уширения и, соответственно, большего перекрытия полос поглощения и излучения. Таким образом, механизм температурного тушения $5d$ - $4f$ люминесценции Er^{3+} может быть более сложным, чем просто ионизация $5d$ электронов в зону проводимости.

Наблюдаемая температурная зависимость интенсивности $5d$ - $4f$ люминесценции (рис. 4) может быть описана хорошо известной формулой для температурного тушения через энергетический барьер (энергию активации):

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции при $T = 0$, A характеризует скорость температурного тушения, k_B – постоянная Больцмана и E_a – энергетический барьер для температурного тушения. Величина E_a , полученная в результате фитирования этой функцией экспериментальной температурной зависимости, дает оценку энергетического барьера для температурного тушения, в частности, через ионизацию $5d$ электронов в зону проводимости для иона Tm^{3+} , хотя полученная таким способом величина барьера вероятно несколько меньше энергетического расстояния между нижним $5d$ уровнем иона РЗЭ и дном зоны проводимости [10].

Величина $E_a = 0.39 \pm 0.03 \text{ eV}$, полученная в результате фитирования для иона Tm^{3+} , может быть взята как оценка энергетического зазора между нижним $5d$ уровнем Tm^{3+} и дном зоны проводимости BaY_2F_8 . Используя хорошо известный метод [11], можно рассчитать этот энергетический зазор для всех трехзарядных ионов РЗЭ в данной матрице, если он известен для одного из них (для Tm^{3+} в данном случае). Для Er^{3+} расчет дает величину этого зазора 0.48 эВ, которая заметно превышает значение $E_a = 0.41 \pm 0.02 \text{ eV}$, полученное из фитирования температурной зависимости интенсивности $5d$ - $4f$ люминесценции Er^{3+} . Этот факт указывает на то, что механизм температурного тушения $5d$ - $4f$ люминесценции для ионов Er^{3+} , по-видимому, более сложный, чем для Tm^{3+} , и кроме ионизации $5d$ электронов в зону проводимости процессы релаксации с участием $4f$ уровней и, возможно, концентрационное тушение дают дополнительный вклад в температурное тушение $5d$ - $4f$ люминесценции. В любом случае измерение температурной

зависимости интенсивности $5d-4f$ люминесценции иона Tm^{3+} в какой-либо матрице может использоваться для оценки такого важного для многих применений параметра, как энергетический зазор между нижним $5d$ уровнем ионов РЗЭ и дном зоны проводимости кристалла-матрицы.

Выводы. В диапазоне 330–790 К исследованы температурные зависимости выхода ВУФ люминесценции, обусловленной межконфигурационными $5d-4f$ переходами в ионах Er^{3+} и Tm^{3+} в кристалле BaY_2F_8 , и получены температуры тушения этой люминесценции, которые составили $T_{0,5} \sim 575$ и ~ 550 К для Er^{3+} и Tm^{3+} , соответственно. Для иона Tm^{3+} из-за наличия большого энергетического зазора между излучающим $5d$ уровнем и нижележащими $4f$ уровнями, основным механизмом температурного тушения $5d-4f$ люминесценции является термостимулированная ионизация $5d$ электронов в зону проводимости кристалла-матрицы. Измерение и последующий анализ температурного тушения $5d-4f$ люминесценции Tm^{3+} в каком-либо кристалле могут использоваться для оценки энергетического зазора между нижним $5d$ уровнем всех трехзарядных ионов РЗЭ и дном зоны проводимости в данном кристалле.

Работа была поддержана грантом Министерства образования и науки Российской Федерации № RFMEFI61614X0006, и грантом IUT 2-26 Эстонского Научного Фонда.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, N. Yu. Kirikova, et al., Nucl. Instrum. and Meth. A **470**, 290 (2001).
- [2] J. Becker, J. Y. Gesland, N. Yu. Kirikova, et al., J. Luminescence **78**, 91 (1998).
- [3] V. N. Makhov, Physics Scripta **89**, 044010 (2014).
- [4] G. Zimmerer, Radiation Measurements **42**, 859 (2007).
- [5] Т. В. Уварова, А. А. Пушкарь, В. Н. Молчанов, Известия ВУЗов, Материалы электронной техники **4**, 34 (2004).
- [6] R. T. Wegh and A. Meijerink, Phys. Rev. B **60**, 10820 (1999).
- [7] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, D. Lo, et al., Optical Materials **27**, 1131 (2005).
- [8] M. True, Y. Chen, M. Kirm, S. Vielhauer, and G. Zimmerer, J. Luminescence **124**, 279 (2007).
- [9] J. Y. Gesland, N. M. Khaidukov, N. Yu. Kirikova, et al., J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **101-103**, 579 (1999).
- [10] P. Dorenbos, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 8103 (2005).
- [11] P. Dorenbos, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8417 (2003).

Поступила в редакцию 19 февраля 2016 г.